

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-191864

(43)Date of publication of application : 09.08.1988

(51)Int.Cl.

G09C 3/10
G03G 9/08

(21)Application number : 62-022529

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1987

(72)Inventor : AKASAKI YUTAKA
YABUUCHI NAOYA
OKI TATSURO

(54) PRODUCTION OF PIGMENT HAVING TREATED SURFACE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a pigment having a treated surface, which has excellent dispersion stability, by adding a vinyl monomer to an aq. dispersion of pigment particles contg. a water-soluble high-molecular material having a radical generating site adsorbed on the surfaces thereof and then carrying out a polymn. reaction.

CONSTITUTION: A pigment (e.g., carbon black) and a dispersion aid (e.g., a naphthalenesulfonic acid/formalin condensate) are dispersed in an aq. dispersion of a water-soluble high-molecular material having a radical generating site, obtd. by reacting a water-soluble high-molecular material having a cloud point of 30W60° C (e.g., PVC) with an azo compd. of formula I, II, etc. or a peroxide polymn. initiator to adsorb the water-soluble high-molecular material having a radical generating site on the surfaces of the pigment particles. A vinyl monomer (e.g., N-vinylpyrrolidone) and optionally, a polymn. initiator (e.g., lauroyl peroxide) are added to said aq. dispersion of the pigment particles. The monomer is polymerized to form a polymer layer on the surfaces of the pigment particles. The water-soluble high-molecular material or dispersion aid transferred to the polymer layer is then removed by means of ultrafiltration or dialysis.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-191864

⑬ Int. Cl. *

C 09 C 3/10
G 03 G 9/08

識別記号

B BW
3 6 1

庁内整理番号

6770-4 J
7265-2 H

⑭ 公開 昭和63年(1988) 8月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 表面処理顔料の製造方法

⑯ 特 願 昭62-22529

⑰ 出 願 昭62(1987) 2月4日

⑱ 発 明 者 赤 崎 豊 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内
⑱ 発 明 者 荻 内 尚 哉 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内
⑱ 発 明 者 大 木 達 朗 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社
竹松事業所内
⑲ 出 願 人 富士ゼロックス株式会 東京都港区赤坂3丁目3番5号
社
⑳ 代 理 人 弁理士 渡 部 剛

明 細 書

ドンである特許請求の範囲第2項に記載の表面処理顔料の製造方法。

1. 発明の名称

表面処理顔料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ラジカル発生サイトを有する水溶性高分子の溶液中に顔料粒子を分散させて、顔料粒子表面にラジカル発生サイトを有する水溶性高分子を吸着させる第一工程、及び吸着処理された顔料粒子の水性分散液に、ビニル単量体を加え、所望により重合開始剤の存在下、重合を行って、顔料粒子表面に重合体層を形成させる第二工程よりなることを特徴とする表面処理顔料の製造方法。

(2) ビニル単量体が水及び非極性溶媒の双方に可溶な両親媒性ビニル単量体を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の表面処理顔料の製造方法。

(3) 両親媒性ビニル単量体がN-ビニルピロリ

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポリマーで被覆された顔料の製造方法に関する。

従来の技術

従来、塗料、電子写真現像剤、インク等において、樹脂中での顔料分散性を改善するために多くの試みがなされている。例えば、安易な手法としては、シラン、チタネート等のカップリング剤で処理する方法が知られている。また、大北氏等によって、カーボンブラック表面にポリマーをグラフト化する方法(色材協会誌、Vol. 141, p187 (1968))、あるいは、古沢氏等によって、乳化重合法によって、無機粒子(シリカ)の表面をポリマー(ポリスチレン)で被覆する方法が提案されている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上記カップリング剤で処理する方法は、一部満足できる分野はあるが、幅広い分野への応用は不可能であった。又、大北氏等の方法は、ポリマーグラフトによって、樹脂中への分散性改善には寄与するものと思われるが、第一の欠点は、顔料粒子を完全にポリマーで覆ってしまうことが要求される場合には、満足できる結果は得られない。又、第二の欠点は、カーボンブラック以外の多種多様の顔料に適用することに問題がある。即ち、多種の顔料に対して、同組成のポリマーで処理するためには（特にカラートナー用顔料の場合）、この方法を適用することは不可能である。一方、古沢氏等の方法によれば、ポリマーによって被覆された粒子は得られるものの、無機粒子を含まないポリマーのみよりなる粒子が形成されるという欠点がある。又、この方法では、エマルジョンの安定性が不充分であるため、一部凝集塊を生じるという欠点をも有している。

したがって、本発明は、従来の技術における上記の問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、

顔料粒子表面を所望のビニルポリマーによって被覆する表面処理顔料の製造方法を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段及び作用

本発明者等は、上記のような状況と様々な要求に鑑み、1) 多種多様の顔料に適用可能であり、2) ビニルモノマーの選択範囲が広く、3) 製造安定性、経済性に優れた表面処理法について、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至ったものである。

本発明の表明処理顔料の製造方法は、ラジカル発生サイトを有する水溶性高分子の溶液中に顔料粒子を分散させて、顔料粒子表面にラジカル発生サイトを有する水溶性高分子を吸着させる第一工程、及び吸着処理された顔料粒子の水性分散液に、ビニル単量体を加え、所望により重合開始剤の存在下、重合を行って、顔料粒子表面に重合体層を形成させる第二工程よりなることを特徴とする。

以下、本発明を詳細に説明する。

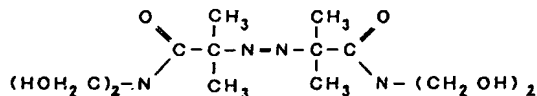
本発明の第一工程においては、ラジカル発生サ

イトを有する水溶性高分子を顔料粒子の表面に吸着させるが、顔料としては種々のものが使用できる。本発明が適用できる顔料としては、例えば、カーボンブラック、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、チオインジゴ系顔料、アントラキノン系顔料、フラバンスロン系顔料、インダンスレン系顔料、アンスラビリジン系顔料、ピランスロン系顔料、ベリレン系顔料、ベリノン系顔料、キナクリドン系顔料等を挙げることができる。

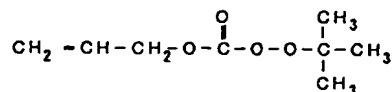
又、本発明に用いる「ラジカル発生サイトを有する水溶性高分子」とは、高分子を構成する分子鎖（主鎖又は側鎖）中、又は分子鎖末端にメルカプト基を有するか、又は、アゾ系重合開始剤又は過酸化物系重合開始剤が化学的に結合した状態で導入された構造を有する水溶性高分子を意味する。

ラジカル発生サイトが導入される水溶性高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸等が挙げられる。これらの水溶性高分子にラジカル発生サイトを導入す

る方法としては、例えば1) 上記水溶性高分子とアゾ系又は、過酸化物系重合開始剤との化学反応によって導入する方法、2) 水溶性高分子の合成に際し、重合性二重結合を有するアゾ系又は過酸化物系重合開始剤を共単量体として用いて主鎖中に組入れる方法、3) 水溶性高分子を合成する際に、メルカプト基を主鎖中及び／又は高分子鎖末端に導入する方法、等が利用できる。これらの方法において使用できるアゾ系又は過酸化物系重合開始剤の例としては、例えば、



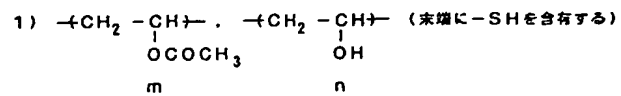
（和光純薬社製：VA-080）、



（日本油脂社製：ペロマ-AC）

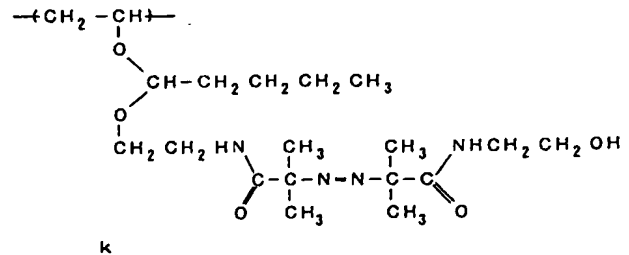
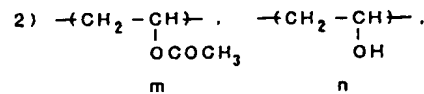
等が挙げられる。

上記方法によって得られるラジカル発生サイトを有する水溶性高分子の具体例としては、例えば、次の構造単位が不規則に配列した線状のポリマーを挙げることができる。



$$\frac{m+n}{n} \times 100: 50-5000$$

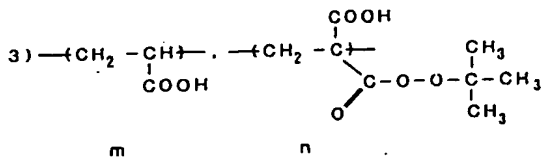
$$\frac{n}{m+n} \times 100: 99-60$$



$$\frac{m+n+k}{n} \times 100: 50-5000$$

$$\frac{n}{m+n+k} \times 100: 99-60$$

$$\frac{k}{m+n+k} \times 100: 0.1 \sim 5.0$$



$$\frac{m+n}{n} \times 100: 50-5000$$

$$\frac{n}{m+n} \times 100: 1.0 \sim 25.0$$

本発明における第一工程は、ラジカル発生サイトを有する水溶性高分子の水溶液に、顔料を添加し、分散させることにより行われる。分散はボールミル、ホモジナイザー等によって行うことができる。この際、顔料分散助剤として、公知の活性剤を併用してもよい。分散助剤としては、特に制限はないが、例えば、ナフタレンスルホン酸-ホルマリン縮合物、スチレン/マレイン酸共重合体オリゴマー等が適当である。

本発明においては、上記の水溶性高分子は、曇点を有するのが好ましい場合がある。即ち、顔料分散時に、昇温によって曇点を越えると、顔料粒子の周囲に、その水溶性高分子が沈着し、吸着層

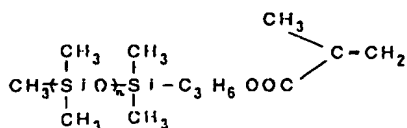
の厚みが増加することにより、分散安定性が増し、凝集防止に寄与する。曇点は、好ましくは30～60℃である。

吸着処理後、白色ラテックスの生成を制御するために、未吸着の水溶性高分子が除去される。水溶性高分子の除去方法としては、限外濾過、透析等が適当である。

本発明における第二工程においては、第一工程によって処理された顔料粒子の表面においてビニル単量体の重合が行われる。

使用されるビニル単量体としては、ビニル芳香族化合物、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルシアン化合物、N-置換マレイミド誘導体などをあげることができるが、これ等に限定されるものではない。ビニル単量体は、一種であってもよいが二種以上のものを用いてもよい。又、ビニル単量体として、水及び非極性溶媒の双方に可溶な両親媒性ビニル単量体を共重合単量体として併用するのが望ましい。両親媒性ビニル単量体としては、種々のものをあげることができるが、N-ビニル

ピロリドンが最も好ましい。更に又、共重合単量体としてフッ素又はけい素を含むビニル単量体を用いてもよく、それ等の単量体は低表面張力を有する化合物であるため、重合時の分散安定性に寄与する。その様な単量体の具体例として、トリフルオロエチルメタクリレート及び下記構造式で示されるポリジメチルシロキサンマクロマーをあげることができる。



重合は、第一工程で処理された顔料粒子を含む水性分散液にビニル単量体を添加して行われる。この際、重合は、顔料粒子表面に吸着された水溶性高分子のラジカル発生サイトを起点に行われる。ラジカル発生サイトが消費尽くされると重合は停止するので、顔料粒子表面を被覆するポリマーの膜厚を大にするために、残存するビニル単量体又

は新たに追加されたビニル単量体の重合を行うことが必要である。そのためには、必要ならば、通常の水溶性重合開始剤、例えば過硫酸カリウム等を用いてもよいし、又油溶性重合開始剤、例えば、ラウロイルパーオキシド等を単量体に溶解させて用いてもよい。

更に重合時の分散安定性を向上させるために、分散助剤を併用してもよい。但し、分散助剤は、ビニル単量体のみによる白色ラテックスの形成を防ぐようにするために、乳化力の弱いもので、ある程度高界面張力（好ましくは60 dy n / cm以上）のものが望ましい。好ましい分散助剤の例としては、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物があげられる。

重合反応が終了した後、顔料粒子表面に形成されたポリマー層に移行した水溶性高分子或いは併用した分散助剤を除去するために、それ等の分離精製が行われる。最も一般的には限外濾過あるいは透析によって行われる。精製後、顔料分散体は用途に応じてラテックス状態で、又は固液分離し、

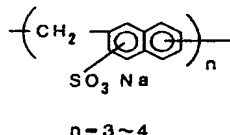
乾燥して用いられる。

実施例

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

分子鎖末端にメルカプト基を 100 g
導入したポリビニルアルコール
(X-6509-3203:クラレ惣製)
分散助剤:デモール-N(花王惣製) 15 g



グルタルアルデヒド(架橋剤) 0.9 g
蒸溜水 900 g

上記成分を混合して水溶液を作製した。この水溶液にカーボンブラック(R330R:キャボット製)100 gを添加し、ウルトラディスパーサーLK-41(ヤマト科学製)によって約5分間攪拌し、均質化した。次いで攪拌を継続しながら

0.1 N HCl 50 mlを約10分間かけて滴下し、更に5分間攪拌を継続した。得られた顔料分散液の一部を採取し、走査電子顕微鏡で観察したところ、顔料凝集体は全く見られず、良好な分散状態を維持していることが確認できた。又、この分散液の一部を遠心分離し、水相中のポリビニルアルコール(未吸着ポリビニルアルコール)の量を定量化したところ、約80%が水相中にあり、残りの20%が顔料に吸着されていることが分った。

未吸着ポリビニルアルコールを除去するために、前記分散物を限外濾過機UFP-2(三井石油化学惣製)で処理して、稀釈及び濃縮を繰り返した(用いた蒸溜水: 約30 l)。最終的に顔料分散液を2 lとし、1 N-HClでpHを4に調節した。

得られた顔料分散液に、デモール-N 15 g及び蒸溜水200 mlよりなる水溶液を加え、前記のウルトラディスパーサーで攪拌した。

得られた顔料分散液を、攪拌翼、窒素ガス導入口、単量体仕込み口及び温度調節計を備えたガラ

ス製の 3ℓ セパラブルフラスコに入れて、温度を 60℃ に上昇させた。

一方、次の溶液を調整した。

溶液 (I)

KBrO ₃	2.5g
蒸留水	200ml
N-ビニルピロリドン	40g

溶液 (II)

スチレンモノマー	50g
FM-0711 (ポリジメチル シロキサンマクロマー：チッソ製)	5g

フラスコの内部温度が 60℃ に達した時点で溶液 (I) の全量を添加し、次いで、溶液 (II) を滴下漏斗によって約 1 時間をかけて滴下した。2 時間経過した後、反応混合物に水溶性重合開始剤：VA-080 (和光製) 1.0g の 20ml 水溶液を添加し、75℃ において 48 時間重合を継続した。重合終了後、凝集塊を除去するために 200 メッシュの金網を通過させた。分離された凝集塊の量は全体の 3~4% であり、重合は比較

的安定に進行していることが分った。

得られた黒色ラテックスを精製するために、前記限外濾過機で稀釈及び濃縮を繰り返した。濾過液成分を分析したところ、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、デモール-N 等が検出された。溶液濃度から算出すると、殆どのポリビニルピロリドン及びポリビニルアルコールがラテックス粒子/水相界面に移行し、分散安定剤として作用していることが推測される。

精製終了後、ラテックスの一部を凍結乾燥し、元素分析、透過型電子顕微鏡による観察、及び熱重量分析を行った。元素分析値から計算すると、窒素含量は低く、顔料粒子のポリマー層に取り込まれているポリビニルピロリドンは、仕込み量に対して 5% 以下であることが分った。又、透過型電子顕微鏡からは、顔料粒子がポリマーによって被覆されていることが分った。更に、熱重量分析の結果から、顔料/ポリマーの重量比は 63/37 であることが分った。

実施例 2

実施例 1 において、カーボンブラックの代わりに、シアニブルー-GN-O (住化カラー製) を用いて同様に処理し、表面処理顔料を得た。実施例 1 と同様に評価したところ、得られた顔料粒子の表面は、ポリマーによって被覆されていることが確認された。

実施例 3

実施例 1 において、カーボンブラックの代わりに、カーミン 6BC (住化カラー製) を用いて同様に処理し、表面処理顔料を得た。実施例 1 と同様に評価したところ、得られた顔料粒子の表面は、ポリマーによって被覆されていることが確認された。

実施例 4

実施例 1 において、カーボンブラックの代わりに、ピグメントイエロー (住化カラー製) を用いて同様に処理し、表面処理顔料を得た。実施例 1 と同様に評価したところ、得られた顔料粒子の表面は、ポリマーによって被覆されていることが確認された。

比較例 1

実施例 1 において、ポリビニルアルコール X-6509-3203 の代わりにメルカプト基を含有しないポリビニルアルコール 420H (クラレ製) を用いて同様に処理を行った。但し、KBrO₃ を用いず (メルカプト基が存在しないため)、重合開始剤：VA-080 のみを存在させて重合を行った。しかしながら重合初期から白色ラテックスの生成が多く、満足できる結果は得られなかった。

実施例 5

実施例 1 においてスチレンモノマー 50g を、メチルメタクリレート 35g 及び n-ブチルメタクリレート 15g に代えてカーボンブラックの処理を行ったところ、重合時間 4 時間で、かなり安定なラテックスが得られた。分析結果は、実施例 4 におけるほぼ同様であった。カーボンブラック/ポリマーの重量比は 62/38 であった。

発明の効果

本発明は、上記のように第一工程として、ラジ

カル発生サイトを有する水溶性ポリマーを用いて顔料粒子を処理するから、続いて行うビニル単量体の重合に際して、ポリマーのみよりなる白色ポリマー粒子の生成が防止でき、そして分散安定性の改善がはかれる。又、本発明は、種々の顔料に適用でき、又、使用するビニル単量体も種々のものから選択できるから、得られた表面処理顔料は、電子写真現像剤、電子写真感光体、液体現像剤、インクジェット用インク等の画像形成材料として、又、臨床試験用ラテックス等の医療用材料として、或いは塗料などとして広い適用範囲を有する。

特に電子写真現像剤の製造に適用する場合には、カラートナーの顔料分散性が改善され、各色ことの帯電量の均一化がはかれるという効果がある。

特許出願人 富士ゼロックス株式会社
代理人 弁理士 渡部 剛